DERWENT-ACC-NO:

2003-517537

DERWENT-WEEK:

200349

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Piezoelectric material thin film for

inkjet recording

head, comprises piezoelectric thin

film containing IIA

group element(s) added to lead

zirconate titanate crystal

having preset ratio of lattice

constant to shaft length

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO EPSON CORP[SHIH]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0329769 (October 26, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO ·

PUB-DATE

LANGUAGE PAGES

MAIN-IPC

JP 2003133604 A

May 9, 2003

N/A

009

H01L 041/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-DATE

JP2003133604A

N/A

2001JP-

0329769

October 26, 2001

INT-CL (IPC): B41J002/045, B41J002/055, B41J002/16,

C04B035/49 ,

H01L041/08 , H01L041/09 , H01L041/187 , H01L041/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003133604A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A piezoelectric thin film material (100) has a piezoelectric thin

film (43) provided between a lower electrode (42) and an upper electrode (44).

The piezoelectric thin film contains IIA group element(s) added to lead

zirconate titanate ( $\underline{\textbf{PZT}}$ ) crystal having rhombohedral crystal structure with a

shaft length (c) to lattice constant (a) ratio (c/a) of 1.000-1.005.

DETAILED DESCRIPTION - The IIA group element is beryllium, calcium, magnesium or barium. The lower electrode contains titanium, platinum and/or iridium.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) an inkjet recording head;
- (2) an inkjet printer; and
- (3) the manufacture of piezoelectric material.

USE - Used for an inkjet recording head used for inkjet printers (both claimed).

ADVANTAGE - The piezoelectric material thin film has high reliability, and is free from crystal <u>distortions</u>.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the perspective view of an inkjet printer.

Lower electrode 42

Piezoelectric thin film 43

Upper electrode 44

Piezoelectric material thin film 100

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/6

TITLE-TERMS: PIEZOELECTRIC MATERIAL THIN FILM RECORD HEAD COMPRISE

PIEZOELECTRIC THIN FILM CONTAIN GROUP ELEMENT ADD LEAD ZIRCONATE

TITANATE CRYSTAL PRESET RATIO LATTICE CONSTANT SHAFT LENGTH

DERWENT-CLASS: LO3 P75 T04 U14

CPI-CODES: L03-D01B; L03-D04G;

EPI-CODES: T04-G02A; U14-H01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-139563 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-410406 PAT-NO:

JP02003133604A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP **2003133604** A

TITLE:

PIEZO-ELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND

MANUFACTURING

METHOD THEREOF AS WELL AS INK JET

RECORDING HEAD AND INK

JET PRINTER EMPLOYING THE ELEMENT

PUBN-DATE:

May 9, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMI, KOJI

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEIKO EPSON CORP

N/A

APPL-NO:

JP2001329769

APPL-DATE:

October 26, 2001

INT-CL (IPC): H01L041/08, B41J002/045 , B41J002/055 ,

B41J002/16 , C04B035/49

, H01L041/09 , H01L041/187 , H01L041/22

# ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezo-electric thin film element,

excellent in characteristics, and the manufacturing method of the same by

optically controlling the crystallizing condition of the piezo-electric thin film.

SOLUTION: The piezo-electric thin film element 100 is provided with a lower

electrode 42, a piezo-electric body thin film 43 provided above the lower

electrode 42 and an upper electrode 44 provided above the piezo-electric thin

film 43. The piezo-electric thin film 43 is constituted by adding at least one

kind of IIA family element in the periodic table to a PZT crystal having a

ratio (c/a) of the length of an (a) axis to that of a (c) axis is a lattice

constant of higher than 1.000 and lower than 1.0005 while provided with the

crystal structure of a rhombohedral system.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2003-133604 (P2003-133604A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

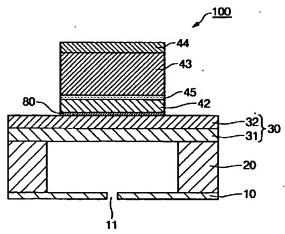
(51) Int.CL."		識別記号	ΡI				デーマコート*(参考)		
H01L	41/08		C 0 4	1B	35/49		Α	2 C 0 5 7	
B41J	2/045		H01	L	41/08		D	4G031	
	2/055						U		
	2/16				41/18		101D		
C04B	35/49		41/22		41/22		Z		
		審査請求	未謝求	蘭求	項の数10	OL	(全 9 頁)	最終頁に続く	
(21)出顯番号		特顧2001-329769(P2001-329769)	(71)	(71)出願人 000002369					
					セイコ・	ーエブ	ソン株式会社	t	
(22)出顧日		平成13年10月26日(2001.10.26)	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号						
		·	(72) 5	発明者	角浩				
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ						
		•			ーエブ	ソン株	式会社内		
		•	(74)4	人型分	100079	108			
					弁理士	和菜	良幸 (タ	12名)	
			Fターム(参考) 20057 AF65 AG44 AP02 AP32 AP35						
						AP	51 AP52 AP5	3 AP54 AQ02	
		•			400	031 AA	11 AA12 AA3	2 BA10 CA08	

# (54) 【発明の名称】 圧電体轉膜素子およびその製造方法、ならびにこれを用いたインクジェット記録ヘッド及びイン クジェットプリンタ

### (57)【要約】

【課題】 圧電体薄膜の結晶状態を適切に制御して、特性に優れた圧電体薄膜素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下部電極42と、該下部電極42上に設けられた圧電体薄膜43と、該圧電体薄膜43上に設けられた上部電極44と、を備える圧電体薄膜素子100であって、前記圧電体薄膜43は、格子定数のa軸とc軸の長さの比(c/a)が1.000以上、1.0005以下であり菱面体晶系の結晶構造を有するPZT結晶に、周期表のIIA族元素の少なくとも一種類が添加されて構成される。



GAD5

1

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下部電極と、該下部電極上に設けられた 圧電体薄膜と、該圧電体薄膜上に設けられた上部電極 と、を備える圧電体薄膜素子であって、前記圧電体薄膜 は、格子定数のa軸とc軸の長さの比(c/a)が1. 000以上、1.0005以下であり菱面体晶系の結晶 構造を有するPZT結晶に、周期表のIIA族元素の少 なくとも一種類が添加されている圧電体薄膜素子。

【請求項2】 前記PZT結晶は、前記圧電体薄膜の厚 み方向における(100)面配向度が70%以上である 10 請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 ZrとTiのモル比(Zr/Ti)が 1.0以上、1.28以下である請求項2記載の圧電体 薄膜素子。

【請求項4】 前記周期表のIIA族元素は、Be、C a、Mg、又はBaである請求項1ないし3のいずれか・ 一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項5】 前記圧電体薄膜は、周期表のIIA族元 素の少なくとも一種類を0.05mo1%以上、5.0 Omo 1%以下含む請求項1ないし4のいずれか一項に 20 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項6】 前記下部電極は、Pt及び/又はIrか らなる膜に、Tiが均一に分散して構成されている請求 項1ないし5のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。 【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか一項に記載 の圧電体薄膜素子を、インクを吐出させるための圧電ア クチュエータとして備えたインクジェット記録ヘッド。 【請求項8】 請求項7記載のインクジェット記録へッ ドを印字手段として備えたインクジェットプリンタ。

少なくとも一種類を含むPZT前駆体を形成した後、こ れを600℃以上700℃以下で焼成させて格子定数の a軸とc軸の長さの比(c/a)が1.000以上、

1.0005以下であり菱面体晶系の結晶構造からなる 圧電体薄膜とし、次いで、該圧電体薄膜上に上部電極を 形成して圧電体薄膜素子を製造する方法。

【請求項10】 前記下部電極は、基板上にTiを含む 密着層を形成した後、該密着層上にPt及び/又はIr からなる膜を形成し、次いで、前記焼成によって、該P t及び/又はIrからなる膜内に前記密着層中のTiを 40 的とする。 拡散させて得られる請求項9記載の圧電体薄膜素子を製 造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体薄膜素子及び その製造方法、ならびにこれを用いたインクジェット記 録ヘッド及びインクジェットプリンタに関し、特に、P ZTの結晶の歪みによるドメイン発生を防止した圧電体 薄膜素子等に関する。

[0002]

【従来の技術】PZT (チタン酸ジルコン酸鉛; Pb (Zrx Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>)に代表される結晶を含む圧 電体薄膜を用いた圧電体薄膜素子は、自発分極、高誘電 率、電気光学効果、圧電効果、及び焦電効果等の機能を 有し、広範なデバイス開発に応用されている。

【0003】圧電体薄膜素子は、基板、振動板、下部電 極、圧電体薄膜、上部電極が順次積層されて構成されて いる。圧電体薄膜素子は、圧電体薄膜を構成する結晶の 状態によって圧電特性が変わるため、圧電体薄膜を成膜 する際には結晶配向や結晶構造等の結晶状態の制御が必 要である。

【0004】 圧電体薄膜の成膜方法としては、スパッタ リング法、ゾルゲル法、CVD法、レーザアブレーショ ン法等があるが、これらのうち、ゾルの塗布、乾燥、焼 成という工程により成膜するゾルゲル法は、結晶状態の 制御性に優れている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】ゾルゲル法において、 焼成して結晶化させる際には、焼成温度が500℃以下 の低温であると(低温で結晶化させると)、得られる圧 電体薄膜と下部電極との密着性や、下部電極とこれを支 持する基板との密着性を十分確保することができないこ とが知られている。

【0006】そこで、圧電体薄膜と下部電極又は下部電 極と基板との密着性を確保するため、焼成温度を高い温 度(600℃~700℃)とすることが考えられる。

【0007】しかしながら、焼成温度をキュリー点以上 の高温にすると(高温で結晶化させると)、得られるP ZT結晶が歪んでしまい、十分な圧電特性が得られない 【請求項9】 下部電極上に、周期表のIIA族元素の 30 という問題がある。これは、高温で結晶化させるとPZ T結晶に対してPZT結晶と基板の線膨張係数差に由来 する応力が発生し、結晶が歪むため、90°ドメイン (下部電極に対して結晶方位が90°回転したドメイ ン) が発生してしまうことに起因するものと考えられ る。

> 【0008】そこで、本発明は、圧電体薄膜の結晶状態 を適切に制御して、特性の優れた圧電体薄膜素子及びそ の製造方法、ならびにこれを用いたインクジェット記録 ヘッド及びインクジェットプリンタを提供することを目

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結 果、周期表のIIA族元素の少なくとも一種類を添加し た所定の結晶を所定の温度で焼成することにより、優れ た圧電体薄膜素子が得られることを見出し、本発明をな すに至った。

【0010】本発明に係る圧電体薄膜素子は、下部電極 と、該下部電極上に設けられた圧電体薄膜と、該圧電体 薄膜上に設けられた上部電極と、を備える圧電体薄膜素 50 子であって、前記圧電体薄膜は、格子定数のa軸とc軸

の長さの比 (c/a) が1.000以上、1.0005 以下であり菱面体晶系の結晶構造を有するPZT結晶 に、周期表のIIA族元素の少なくとも一種類が添加さ れていることを特徴とする。

【0011】1.000≦c/a≦1.0005である 結晶構造を有する菱面体晶系(rhombohedral)のPZT 結晶に、周期表の I I A族元素の少なくとも一種類が添 加された圧電体薄膜を備えることにより、高い圧電特性 が得られるとともに、PZTの結晶の歪みによるドメイ ン発生がほとんどない、優れた圧電体薄膜素子を得るこ 10 とができる。

【0012】前記PZT結晶とは、チタン酸鉛とジルコ ン酸鉛との固溶体からなる結晶、又は、チタン酸鉛とジ ルコン酸鉛とマグネシウム酸ニオブ酸鉛との固溶体から なる結晶であることが好ましい。

【0013】前記圧電体薄膜の膜厚は、0.2μm以 上、2.0μm以下であることが好ましい。

【0014】前記PZT結晶は、前記圧電体薄膜の厚み 方向における(100)面配向度が70%以上であるこ とが好ましい。ここで(100)面配向度は、X線回折 20 薄膜法により得られる回折強度(1)を解析し、1(1 00) /ΣI (hkl) により求められる。ΣI (hk 1)は、 $CuK\alpha$ 線を用いたときの $2\theta$ が20度 $\sim$ 60 度における全回折強度の和である。これにより、より高 い圧電特性が得られるとともに、PZTの結晶の歪みに よるドメイン発生がほとんどない、優れた圧電体薄膜素 子を得ることができる。

【0015】ZrとTiのモル比(Zr/Ti)は、 1. 0以上、1. 28以下であることが好ましい。 【0016】前記周期表のIIA族元素は、Be(ベリ 30 【0024】 リウム)、Ca (カルシウム)、Mg (マグネシウ ム)、又はBa (バリウム) であることが好ましい。

【0017】前記圧電体薄膜は、周期表のIIA族元素 の少なくとも一種類を0.05mo1%以上、5.00 mo1%以下含むことが好ましい。特に、IIA族元素 の少なくとも一種類を0.10mo1%以上、3.00 mol%以下含むことがさらに好ましい。IIA族元素 は複数種類を混合して添加してもよく、その場合にはI I A族元素の総量が上記のようであることが好ましい。 【0018】本発明においては、前記下部電極は、Pt 40

及び/又はIrからなる膜に、Tiが均一に分散して構 成されていてもよい。これにより、圧電体薄膜と下部電 極との密着性や、下部電極とこれを支持する基板との密 着性をより向上させることができる。

【0019】本発明によるインクジェット記録ヘッド は、インクを吐出させるための圧電アクチュエータとし て、上記圧電体薄膜素子を備える。

【0020】本発明によるインクジェットプリンタは、 上記インクジェット記録ヘッドを印字手段として備え る.

【0021】本発明に係る圧電体薄膜素子の製造方法 は、下部電極上に、周期表のIIA族元素の少なくとも 一種類を含むPZT前駆体を形成した後、これを600 ℃以上700℃以下で焼成させて格子定数のa軸とc軸 の長さの比 (c/a) が1.000以上、1.0005 以下であり菱面体晶系の結晶構造からなる圧電体薄膜と し、次いで、該圧電体薄膜上に上部電極を形成して圧電 体薄膜素子を製造することを特徴とする。

【0022】周期表のIIA族元素の少なくとも一種類 を添加したPZT前駆体を所定の温度で焼成することに より、高い圧電特性が得られるとともに、PZTの結晶 の歪みによるドメイン発生を防止して、優れた圧電体薄 膜素子を製造することができる。これは、IIA族元素 の少なくとも一種類を添加することにより、PZT前駆 体が結晶化する際のキュリー点(キュリー温度)を高く することができるので、キュリー点以上の高温度で焼成 した場合にも膜内にかかる応力を低減させることができ ることによるものと考えられる。

【0023】上記圧電体薄膜素子の製造方法において は、前記下部電極は、基板上にTiを含む密着層を形成 した後、該密着層上にPt及び/又はIrからなる膜を 形成し、次いで、前記焼成によって、該Pt及び/又は I rからなる膜内に前記密着層中のTiを拡散させて得 られるものであってもよい。前記所定の温度で焼成する ことにより、Pt及び/又はIrからなる膜内にTiを 十分に拡散させることができ、T i が均一に分散した下 部電極を得ることができるので、圧電体薄膜と下部電極 との密着性や、下部電極とこれを支持する基板との密着 性をより向上させることができる。

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図 面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらによっ て何等限定されるものではない。

【0025】(インクジェットプリンタの全体構成)図 1に、インクジェットプリンタの斜視図を示す。 プリン 夕には、本体2に、トレイ3、排出口4および操作ボタ ン9が設けられている。

【0026】本体2はプリンタの筐体であって、用紙5 をトレイ3から供給可能な位置に給紙機構6を備え、用 紙5に印字できるようにインクジェット記録ヘッド1が 配置されている。また、本体2の内部には制御回路8が 設けられている。

【0027】トレイ3は、印字前の用紙5を供給機構6 に供給可能に構成され、排出口4は、印刷が終了した用 紙5を排出する出口である。

【0028】 インクジェット記録ヘッド1は、本発明に 係る圧電体薄膜索子を備えており、制御回路8から出力 される信号Shに対応して、ノズルからインクを吐出可 能に構成されている。

【0029】給紙機構6は、モータ600、ローラ60

1、602を備えている。モータ600は制御回路8から出力される信号Shに対応して回転し、この回転力がローラ601、602に伝達され、ローラ601、602の回転によってトレイ3にセットされた用紙5を引き込み、ヘッド1によって印字可能に供給するようになっている。

【0030】制御回路8は、図示しないCPU、ROM、RAM、インターフェース回路などを備えている。制御回路8は、図示しないコネクタを介してコンピュータから供給される印字情報に対応させて、信号を給紙機 10構6やヘッド1の駆動機構に出力する。

【0031】(インクジェット記録ヘッドの構成)図2に、本発明に係る圧電体薄膜素子の分解斜視図を示す。 【0032】ヘッドは、ノズル板10、圧力室基板20、振動板30、下部電極42、圧電体薄膜43および上部電極44から構成される。

【0033】圧力室基板20は、圧力室21、側壁22、リザーバ23および供給口24を備えている。圧力室21は、シリコン等の基板をエッチングすることによりインクなどを吐出するために貯蔵する空間として形成20されたものである。側壁22は、圧力室21を仕切るよう形成されている。リザーバ23は、インクを共通して各圧力室21に充たすための流路となっている。供給口24は、リザーバ23から各圧力室21へインクを導入できるように形成されている。

【0034】ノズル板10は、圧力室基板20に設けられた圧力室21の各々に対応する位置にそのノズル穴1 1が配置されるよう、圧力室基板20の一方の面に貼りあわせられている。

【0035】圧力室21およびノズル穴11は、一定の 30 ピッチで連設されて構成されている。このノズル間のピッチは、印刷精度に応じて適時設計変更が可能であり、例えば400dpi (dot per inch)となるように配置される。

【0036】振動板30の上には、各圧力室21に対応する位置に、下部電極42、圧電体薄膜43および上部電極44が設けられており、これらは圧電アクチュエータとして機能する。振動板30には、インクタンクロ35が設けられて、図示しないインクタンクに貯蔵されているインクを圧力室基板20内部に供給可能になってい 40ス

【0037】(層構成)図3に、圧電体薄膜素子の断面図を示す。図3に示すように、圧電体薄膜素子100は、ノズル板10を備えた圧力室基板20の上に振動板30が積層され、この上に密着層80、下部電極42、種Ti膜45、圧電体薄膜43、上部電極44が順次積層されて構成されている。

【0038】圧力室基板20としては、厚さ220μm 程度のシリコン単結晶基板が好ましい。

【0039】振動板30は、二酸化ケイ素膜、酸化ジル 50 mo1%以下含むことがさらに好ましい。IIA族元素

コニウム膜、酸化タンタル膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜などが好適である。特に、圧力室基板20の上に形成される二酸化ケイ素(SiO2)からなるSiO2膜31と、当該SiO2膜31の上に形成された酸化ジルコニウム(ZrO2)膜からなるバリヤ層32との積層からなることが好ましい。

【0040】密着層80は、チタン、酸化チタン又はその積層体からなることが好ましい。密着層80の膜厚としては、10nm以上20nm未満が好適である。

【0041】下部電極42は、Pt及び/又はIrからなる膜内にTiが均一に分散して構成される。すなわち、イリジウムの単層、白金の単層、イリジウムと白金との合金からなる膜、あるいは、イリジウム層/白金層、白金層/イリジウム層、イリジウム層/白金層/イリジウム層といった積層構造として構成され、これにTiが均一に分散して構成されることが好ましい。下部電極42は、後述するPZT前駆体の焼成によって、Pt及び/又はIrからなる膜内に、密着層80中のTiを均一に拡散させて得られる。

【0042】下部電極42の上には、種Ti膜45を形成する。種Ti膜45を形成することにより、その上に成膜される圧電体薄膜43の配向を制御することができる。種Ti膜45の膜厚は、好ましくは3nm~10nmであり、より好ましくは5nmである。この種Ti膜は一様の厚みで形成するほかに、島状となっていてもよい。

【0043】圧電体薄膜43は、格子定数のa軸とc軸の長さの比(c/a)が1.000以上、1.0005以下であり菱面体晶系の結晶構造を有するPZT結晶

に、周期表のIIA族元素の少なくとも一種類が添加されて構成される。この圧電体薄膜43は、下部電極42の上に周期表のIIA族元素の少なくとも一種類を含むPZT前駆体を形成した後、これを600℃以上、700℃以下で焼成させることにより形成することができる

【0044】圧電体薄膜43の膜厚は0.2μm以上、2.0μm以下であることが好ましい。

【0045】PZT結晶は、該圧電体薄膜43の厚み方向における(100)面配向度が70%以上であることが好ましい。また、PZT結晶においては、ZrとTiのモル比(Zr/Ti)は、1.0以上、1.28以下であることが好ましい。

【0046】前記周期表のIIA族元素は、Be (ベリリウム)、Ca (カルシウム)、Mg (マグネシウム)、又はBa (バリウム)であることが好ましい。

【0047】前記圧電体薄膜は、周期表のIIA族元素の少なくとも一種類を0.05mol%以上、5.00mol%以上含むことが好ましい。特に、IIA族元素の少なくとも一種類を0.10mol%以上、3.00mol%以上、3.00mol%以上、3.00

10

は複数種類を混合して添加してもよく、その場合にはIIA族元素の総量が上記のようであることが好ましい。【0048】上部電極44は、通常電極として用いることができる導電性材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、Pt、RuO2、Ir、IrO2等の単層膜又はPt/Ti、Pt/Ti/TiN、Pt/TiN、Pt/Ti/TiN、TiN/Pt/TiN、Pt/Ti/TiN/Ti、RuO2/TiN、IrO2/Ir、IrO2/TiN等の2層以上の積層膜であってもよい

【0049】(印刷動作)以下に、上記インクジェット記録ヘッドの印刷動作を説明する。制御回路から駆動信号が出力されると、供給機構が動作し用紙がヘッドによって印刷可能な位置まで搬送される。制御回路から吐出信号が供給されず圧電体素子の下部電極と上部電極との間に電圧が印加されていない場合、圧電体薄膜層には変化を生じない。吐出信号が供給されていない圧電体素子が設けられている圧力室には圧力変化が生じず、そのノズル穴からインク滴は吐出されない。

【0050】一方、制御回路から吐出信号が供給され圧 20 電体素子の下部電極と上部電極との間に一定電圧が印加 された場合、圧電体薄膜層に変形を生じる。吐出信号が 供給された圧電体素子が設けられている圧力室ではその 振動板が大きくたわむ。このため圧力室内の圧力が瞬間 的に高まり、ノズル穴からインク滴が吐出される。ヘッ ド中で印刷させたい位置の圧電体素子に吐出信号を個別 に供給することで、任意の文字や図形を印刷させること ができる。

【0051】(製造方法)次に、図4および5を参照しながら、圧電体薄膜素子の製造工程を説明する。

【0052】〔振動板の成膜工程〕まず、図4(A)に示すように、シリコンからなる圧力室基板20上に、熱酸化やCVD法等の成膜法を用いて、膜厚約1μmのSiO2膜31を形成する。

【0053】次に、図4(B)に示すように、SiO2 膜31上にZrO2 膜からなるバリヤ層32を成膜する。バリヤ層32の成膜法としては、ゾルゲル法、ジルコニウムをターゲットとした酸素ガスの導入による反応性スパッタリング法、酸化ジルコニウムをターゲットとしたRFスパッタリング法、DCスパッタリング法でジ 40ルコニウムを成膜した後に熱酸化する方法、イオン注入法等を用いる。

【0054】〔密着層の成膜工程〕次に、図4(C)に示すように、振動板の上にTiを含む密着層80を形成する。具体的には、バリヤ層32上に、チタン、酸化チタン又はその積層体からなる密着層80をスパッタ法等により形成する。このチタン又は酸化チタンは、後述する圧電体薄膜43の成膜工程における焼成によって下部電極42内を拡散し均一に分散する。

【0055】なお、バリヤ層32を設けずに、SiO2 50 極42との密着性や、下部電極42と圧力室基板20と

膜31上に直接密着層80を形成してもよい。 【0056】 (下部電極の成膜工程)次いで、図4

8

(D) に示すように、密着層80上に下部電極42を形成する。具体的には、Pt及び/又はIrからなる膜を、CVD法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法等により成膜した後、後述するPZT前駆体の焼成によって内部に密着層80内のTiを均一に拡散させて、下部電極42を得る。Pt及び/又はIrからなる膜の成膜例としては、例えば、膜厚200nm程度の白金層を形成したり、あるいは、膜厚100nm程度の白金層を形成した後、この上に膜厚100nm程度のイリジウム層を形成したものが挙げられる。

【0057】〔種Ti 膜の成膜工程〕続いて、図4 (E) に示すように、DCマグネトロンスパッタ法、C VD法、蒸着法等の成膜法を用いて、下部電極42の上 に種Ti 膜45を形成する。種Ti 膜45の膜厚は、3 nm~10 nmの範囲が好ましい。この種Ti 膜は一様の厚みで形成するほかに、島状となっていてもよい。 【0058】〔圧電体薄膜の成膜工程〕次に、図4

(F) に示すように、ゾルゲル法によって種Ti膜45の上に圧電体薄膜43を成膜する。ゾルゲル法は、金属の水酸化物の水和錯体(ゾル)を、脱水処理してゲルとし、このゲルを加熱焼成して無機酸化物を成膜するというものである。ゾルゲル法を用いると、下部電極42上に設けられた種Ti膜45側から上方に向けて順にPZ T結晶が成長していくため、PZT結晶の配向性を適切に制御することができる。

【0059】ゾルゲル法を用いて圧電体薄膜43を形成する場合、まず、チタン、ジルコニウム、鉛、亜鉛などの金属のメトキシド、エトキシド、プロボキシドもしくはブトキシドなどのアルコキシドまたはアセテート化合物(Zr/Tiモル比が1.0以上1.28以下)を、酸などで加水分解して、さらにBe、Ca、Mg、Ba等のIIA族元素を全体に対して0.05mo1%以上5.00mo1%以下添加して、ゾルを調整する。次いで、調整したゾルを種Ti膜45の上に塗布する。

【0060】ゾルを塗布した後、これを一定温度下にて一定時間乾燥させ、ゾルの溶媒を蒸発させる。乾燥温度は150℃以上200℃以下であることが好ましく、乾燥時間は5分以上15分以下であることが好ましい。

【0061】乾燥後、さらに大気雰囲気下において一定の脱脂温度にて一定時間脱脂する。脱脂温度は300℃以上500℃以下であることが好ましい。脱脂時間は5分以上90分以下であることが好ましい。脱脂により金属に配位している有機物が金属から解離し酸化燃焼反応を生じ、大気中に飛散する。

【0062】次に、これを焼成して、結晶化させて圧電 体薄膜43とする。焼成温度は、600℃以上700℃ 以下とする。600℃以下では圧電体薄膜43と下部電 板42との密等体を、下窓壁板42と圧力室基板20と 9

の密着性を十分に確保することができず、一方700℃ 以上では圧電体薄膜43におけるPZT結晶が歪んでし まい、十分な圧力特性が得られないためである。焼成に は、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置や拡散炉 等を用いる。

(上部電極の成膜工程)以上により形成された圧電体薄 膜43上に、図4 (G)に示すように、上部電極44を 形成する。例えば、イリジウムを100 nmの膜厚とな るようにDCスパッタ法により成膜する。

【0063】 (エッチング工程) 次に、図5(A)に示 10 すように、上部電極44上にレジストをスピンコート し、圧力室が形成されるべき位置に合わせて露光・現像 してパターニングする。残ったレジストをマスクとして 上部電極44、圧電体薄膜43、種Ti膜45および下 部電極42をイオンミリングやドライエッチン法などで エッチングする。

【0064】 〔圧力室形成工程〕 続いて、 図5 (B) に 示すように、圧力室が形成されるべき位置に合わせてエ ッチングマスクを施し、平行平板型反応性イオンエッチ ングなどの活性気体を用いたドライエッチングにより、 予め定められた深さまで圧力室基板20をエッチング し、圧力室21を形成する。ドライエッチングされずに 残った部分は側壁22となる。

【0065】〔ノズル板貼り合わせ工程〕最後に、図5 (C) に示すように、接着剤を用いてノズル板10を圧 力室基板20に貼り合わせる。この際には、各ノズル1 1が圧力室21の各々の空間に対応して配置されるよう 位置合せする。ノズル板10を貼り合わせた圧力室基板 20を図示しない筐体に取り付け、インクジェット記録 ヘッドを完成させる。

【0066】(実施例)本実施形態の製造方法に従い、 圧電体薄膜素子を製造した。

【0067】具体的には、まず、厚み200μmのシリ コンからなる圧力室基板20上に、熱酸化によって膜厚 1. 0 μmのSiO2 膜31を形成し、さらにその上 に、チタンからなる膜厚20 nmの密着層80をスパッ 夕法により形成した。次いで、CVD法によって膜厚1 00nmの白金層を成膜した後CVD法によって膜厚1 00nmのイリジウム層を成膜して、下部電極42を形 成した。続いて、DCマグネトロンスパッタ法によっ、 40 【符号の説明】 て、下部電極42の上に膜厚5nmの種Ti膜45を形 成した。

【0068】そして、PZT膜の出発原料として、Pb TiO<sub>3</sub> 、PbZrO<sub>3</sub>の混合溶液からなる2成分系 のゾルを調整した。調整したゾルを1500 rpm条件 下にて種Ti膜の上に200nmの厚さにスピンコーテ ィングした。これを180℃にて10分間乾燥させた 後、380℃にて10分間脱脂し、前駆体層を得た。こ

の前駆体層を650℃にて30分間加熱することにより 焼成させ、以上の工程を複数回繰り返すことにより膜厚 が1.0µmである圧電体薄膜43を得た。

10

【0069】次に、圧電体薄膜43の上にDCスパッタ 法を用いて、イリジウムを成膜し、膜厚50 nmの上部 電極44を形成した。

【0070】以上のようにして得られた圧電体薄膜素子 100の一部断面写真及びその模写図を図6に示す(種 Ti膜45は図示を省略する)。図6に示すように、P t/Irの積層体からなる下部電極42内に、密着層8 0中のTiが均一に拡散していることが分かった。

【0071】また、圧電体薄膜43は格子定数のa軸と c軸の長さの比 (c/a) が1.0002である菱面体 晶系の結晶構造を有していた。また、圧電体薄膜43の 厚み方向における(100)面配向度は80%であっ た。さらに、得られた圧電体薄膜素子100の圧電定数 を測定したところ、25Vにおける圧電定数は160p C/Nであり、良好な圧電特性が得られた。

#### [0072]

【発明の効果】本発明によれば、上記構成とすることに より、圧電体薄膜の結晶状態を適切に制御して、結晶の 歪みの発生を防止した、信頼性の高い圧電体薄膜素子な らびにこれを用いたインクジェット記録ヘッド及びイン クジェットプリンタを得ることができる。

【0073】また、下部電極をTiが均一に分散した構 成とすることにより、圧電体薄膜と下部電極との密着性 や下部電極と基板との密着性をより向上させることがで き、より信頼性の高い圧電体薄膜素子ならびにこれを用 いたインクジェット記録ヘッド及びインクジェットプリ 30 ンタを得ることができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 インクジェットプリンタの斜視図である。

【図2】 インクジェット記録ヘッドの分解斜視図であ る。

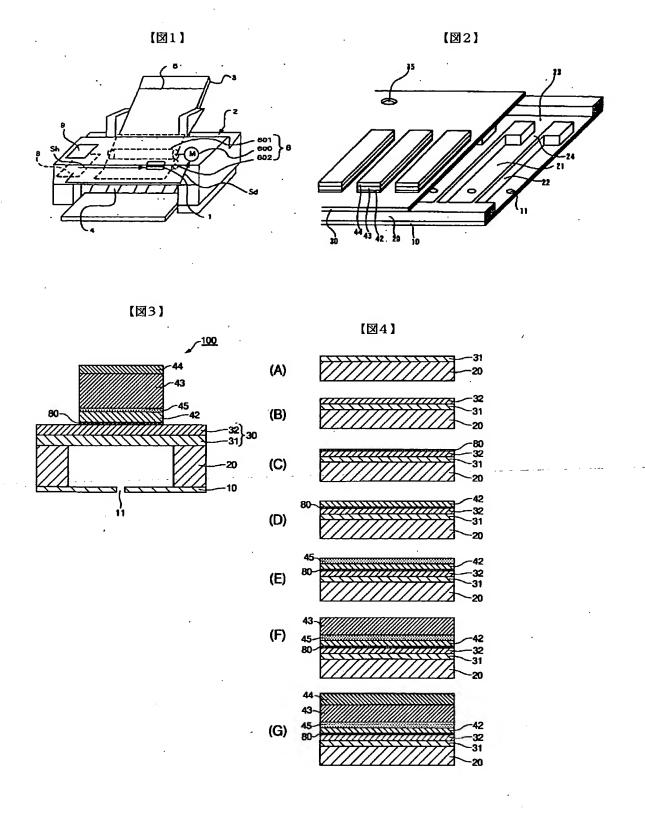
【図3】 圧電体薄膜素子の断面図である。

【図4】 圧電体薄膜素子の製造工程断面図である。

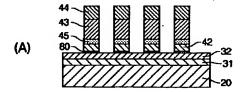
【図5】 圧電体薄膜素子の製造工程断面図である。

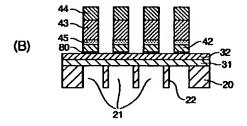
【図6】 実施例における圧電体薄膜素子の一部断面写 真(a)及びその模写図(b)である。

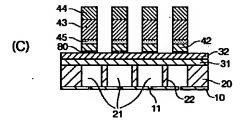
10…ノズル板、11…ノズル穴、20…圧力室基板、 30…振動板、31…SiO2膜、32…バリヤ層、4 2…下部電極、43…圧電体薄膜、44…上部電極、4 5…種Ti膜、80…密着層、100…圧電体薄膜素 子、1…インクジェット記録ヘッド、2…本体、3…ト レイ、4…排出口、5…用紙、6…給紙機構、8…制御 回路、600…モータ、601…ローラ、602…ロー ラ、9…操作ボタン



【図5】



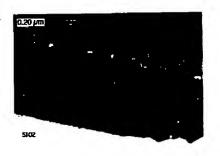


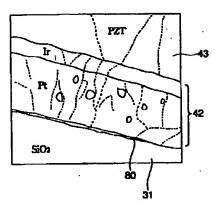


(a)

【図6】

(b)





フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

FΙ

HO1L 41/09

41/187

B41J 3/04 103A

103H

41/22